

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-194160

(43)Date of publication of application : 14.07.2000

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

(21)Application number : 10-369736

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 25.12.1998

(72)Inventor : TAKAHASHI AKIO
TASHIRO NAMİYUKI
HASHIZUME TOYOMI

(54) TONER AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the spherical toner having heat melting characteristics adapted to high-speed copying and low temperature fixation and hot offset resistance and capable of bearing dynamic friction at the high-speed copying and superior in fluidity.

SOLUTION: The spherical toner comprises (1) a colorant (a), and (2) a binder resin comprising (2-1) a polyester resin (b), and (2-2) a resin other than the polyester resin (b) and containing a cross-linked gel (c) insoluble in tetrahydrofuran and the spherical toner is characterized by this gel (c) being a polyurethane urea resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



6 2 0 0 0 0 4 3 0 0 0 0 1 9 4 1 6 0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-194160

(P2000-194160A)

(43) 公開日 平成12年7月14日 (2000.7.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 G 9/087		G 0 3 G 9/08	3 3 1 2 H 0 0 5
			3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平10-369736

(22) 出願日 平成10年12月25日 (1998. 12. 25)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 高橋 暁雄

千葉県佐倉市大崎台3-4-5-4-101

(72) 発明者 田代 南征

千葉県袖ヶ浦市長浦駅前7-4-6

(72) 発明者 橋詰 豊美

千葉県市原市東五所25-25

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

Fターム (参考) 2H005 AA01 AA15 AB03 AB04 CA08

CA17 DA06 EA10

(54) 【発明の名称】 トナー及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高速複写や低温定着に適した熱熔融特性を有し、かつ耐ホットオフセット性を有し、高速複写時の力学的な摩擦にも耐えうることができ、流動性に優れた球形トナーを提供すること

【解決手段】 (1) 着色剤(a)と、(2) (2-1) ポリエステル樹脂(b)及び(2-2) 該ポリエステル樹脂(b)とは別の樹脂であって、テトラヒドロフランに不溶な架橋ゲル(c)を含有する結着樹脂とからなるトナーにおいて、テトラヒドロフランに不溶な架橋ゲル(c)がポリウレタンウレア樹脂であることを特徴とする球形トナー。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) 着色剤 (a) と、(2) (2-1) ポリエステル樹脂 (b) 及び (2-2) 該ポリエステル樹脂 (b) とは別の樹脂であって、テトラヒドロフランに不溶な架橋ゲル (c) を含有する結着樹脂とからなるトナーにおいて、

粒子投影面積と同じ面積の円の周長

円形度 =

粒子投影像の周長

【請求項 3】 ポリエステル樹脂 (b) の酸価が 5～150 の範囲にあり、かつ、テトラヒドロフランに不溶な架橋ゲル (c) の前駆体であるポリイソシアネート化合物 (c1) の酸価が 5～150 の範囲にある請求項 1 記載の球形トナー。

【請求項 4】 (1) ①着色剤 (a)、②カルボキシル基を有し、中和によって自己水分散性を示すポリエステル樹脂 (b)、③ウレタン結合及び／又はウレア結合を有し、テトラヒドロフランに不溶な架橋ゲル (c) の前駆体となるポリイソシアネート化合物 (c1) 及び④塩基性中和剤 (d) からなる混合物を、溶剤の存在下又は非存在下に、水媒体中に分散させて水分散体を得る第 1 工程、及び (2) 第 1 工程で得た水分散体に、イソシアネート基と反応する架橋剤 (f) を加えて、ポリイソシアネート化合物 (c1) と反応させることにより、テトラヒドロフランに不溶な架橋ゲル (c) を生成させた後、テトラヒドロフランに不溶な架橋ゲル (c) を含む転相乳化物を水媒体から分離してトナー粒子を得る第 2 工程からなることを特徴とする請求項 1 に記載の球形トナーの製造方法。

【請求項 5】 ポリイソシアネート化合物 (c1) がカルボキシル基を有する化合物である請求項 4 記載の球形トナーの製造方法。

【請求項 6】 架橋剤 (f) が、1 分子中に 1 級アミノ基及び 2 級アミノ基をあわせて平均 2 個以上有するポリアミン化合物 (f1) である請求項 4 又は 5 記載の球形トナーの製造方法。

【請求項 7】 ポリアミン化合物 (f1) の 1 分子当たりの 1 級アミノ基と 2 級アミノ基の個数の和とポリイソシアネート化合物 (c1) 1 分子当たりのイソシアネート基の数が、どちらも 2 以上であり、かつ双方又は片方が 2 を越えることを特徴とする請求項 4、5 又は 6 記載の球形トナーの製造方法。

【請求項 8】 (1) ①着色剤 (a)、②カルボキシル基を有し、中和によって自己水分散性を示すポリエステル樹脂 (b)、③ウレタン結合及び／又はウレア結合を有し、テトラヒドロフランに不溶な架橋ゲル (c) の前駆体となるポリイソシアネート化合物 (c1)、④塩基性中和剤 (d) 及び⑤有機溶剤 (e) からなる混合物を水媒体中に転相乳化させて転相乳化物を得る第 1 工程、及び (2) 第 1 工程で得た転相乳化物に、イソシアネー

2

テトラヒドロフランに不溶な架橋ゲル (c) がポリウレタンウレア樹脂であることを特徴とする球形トナー。

【請求項 2】 トナー粒子の下記式で表わされる円形度の平均値が 0.97 以上である請求項 1 記載の球形トナー。

【数 1】

ト基と反応する架橋剤 (f) を加えて、ポリイソシアネート化合物 (c1) と反応させることにより、テトラヒドロフランに不溶な架橋ゲル (c) を生成させた後、テトラヒドロフランに不溶な架橋ゲル (c) を含む転相乳化物を水媒体から分離してトナー粒子を得る第 2 工程からなることを特徴とする請求項 1 記載の球形トナーの製造方法。

【請求項 9】 ポリイソシアネート化合物 (c1) がカルボキシル基を有する化合物である請求項 8 記載の球形トナーの製造方法。

【請求項 10】 架橋剤 (f) が、1 分子中に 1 級アミノ基及び 2 級アミノ基をあわせて平均 2 個以上有するポリアミン化合物 (f1) である請求項 8 又は 9 記載の球形トナーの製造方法。

【請求項 11】 ポリアミン化合物 (f1) の 1 分子当たりの 1 級アミノ基と 2 級アミノ基の個数の和とポリイソシアネート化合物 (c1) 1 分子当たりのイソシアネート基の数が、どちらも 2 以上であり、かつ双方又は片方が 2 を越えることを特徴とする請求項 8、9 又は 10 記載の球形トナーの製造方法。

【請求項 12】 (1) ①着色剤 (a) 及び②カルボキシル基を有し、中和によって自己水分散性を示すポリエステル樹脂 (b) からなる混合物を、③有機溶剤 (e) の存在下又は非存在下に混練して、混練物を得る第 1 工程、(2) 第 1 工程で得た混練物に、ウレタン結合及び／又はウレア結合を有し、テトラヒドロフランに不溶な架橋ゲル (c) の前駆体となるポリイソシアネート化合物 (c1) 及び塩基性中和剤 (d) を加えて、水媒体中に転相乳化させて転相乳化物を得る第 2 工程、及び

(3) 第 2 工程で得た転相乳化物にイソシアネート基と反応する架橋剤 (f) を加えて、ポリイソシアネート化合物 (c1) と反応させることにより、テトラヒドロフランに不溶な架橋ゲル (c) を生成させた後、テトラヒドロフランに不溶な架橋ゲル (c) を含む転相乳化物を水媒体から分離してトナー粒子を得る第 3 工程からなることを特徴とする請求項 1 記載の球形トナーの製造方法。

【請求項 13】 ポリイソシアネート化合物 (c1) がカルボキシル基を有する化合物である請求項 12 記載の球形トナーの製造方法。

【請求項 14】 架橋剤 (f) が、1 分子中に 1 級アミ

3

ノ基及び2級アミノ基をあわせて平均2個以上有するポリアミン化合物(f1)である請求項12又は13記載の球形トナーの製造方法。

【請求項15】 ポリアミン化合物(f1)の1分子当たりの1級アミノ基と2級アミノ基の個数の和とポリイソシアネート化合物(c1)1分子当たりのイソシアネート基の数が、どちらも2以上であり、かつ双方又は片方が2を超えることを特徴とする請求項12、13又は14記載の球形トナーの製造方法。

【請求項16】 (1)①着色剤(a)、②カルボキシル基を有し、中和によって自己水分散性を示すポリエステル樹脂(b)、③ウレタン結合及び/又はウレア結合を有し、テトラヒドロフランに不溶な架橋ゲル(c)の前駆体となるポリイソシアネート化合物(c1)、④塩基性中和剤(d)、⑤有機溶剤(e)及び⑥架橋剤(f)としてポリオール(f2)からなる混合物を水媒体中に転相乳化させて転相乳化物を得る第1工程、及び(2)転相乳化物中のポリイソシアネート化合物(c1)とポリオール(f2)とを架橋させてテトラヒドロフランに不溶な架橋ゲル(c)を生成させた後、水媒体から分離してトナー粒子を得る第2工程からなることを特徴とする請求項1に記載された球形トナーの製造方法。

【請求項17】 ポリイソシアネート化合物(c1)がカルボキシル基を有する化合物である請求項16記載の球形トナーの製造方法。

【請求項18】 ポリオール化合物(f2)の1分子当たりの水酸基の個数とポリイソシアネート化合物(c1)1分子当たりのイソシアネート基の数が、どちらも2以上であり、かつ、双方又は片方が2を超える請求項16又は17記載の球形トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は静電潜像の現像剤として有用なポリエステル樹脂系球形トナー及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現像剤を用いて静電潜像を可視化して得た可視化像を定着する方式としては、熱ロールを用いるのが一般的である。熱ロールを用いた定着に使用するトナーには、鮮明な画像が得られることと、定着開始温度が低いことが求められている。

【0003】低温で定着させる手段としては、ガラス転移点が高い樹脂をトナーに用いる方法、あるいは、分子量が小さい樹脂をトナーに用いる方法が挙げられる。しかしながら、ガラス転移点が高い樹脂を用いた場合、トナーの保存安定性に問題があり、分子量が小さい樹脂を用いた場合、熱定着時にヒートローラーにトナーが付着し、紙を汚してしまう、いわゆるホットオフセット現象が生じるという問題がある。

4

【0004】低温定着性と耐ホットオフセット性を両立させ、かつ保存安定性に優れたトナーを得るためには、結着用樹脂として、低分子量成分と、高分子量成分(架橋分岐した超高分子量成分等)との2種類を併用する方法が試みられている。

【0005】一方、近年、従来のスチレンアクリル系樹脂を用いたトナーに代わり、ポリエステル系樹脂を用いたトナーの開発が盛んに行われている。その理由として、(1)スチレンアクリル系トナーは、重合した樹脂中にモノマー・オリゴマーが残存し、熱ロール定着時に発生する臭気や揮発性有機物が環境衛生上望ましくないこと、(2)ポリエステル系樹脂を用いたトナーは、臭気が少なく、定着画像の耐摩耗性が期待されること、が挙げられる。

【0006】ポリエステル系樹脂を用いたトナーであって、低分子量成分と、高分子量成分(架橋分岐した超高分子量成分等)との2種類を併用したトナーとして、特開昭63-56659号公報、特開平2-166464号公報、特開平2-256066号公報及び特開平4-211272号公報等には、ポリエステル樹脂にイソシアネート化合物を加えてウレタン結合により架橋したウレタン変性ポリエステル樹脂と低分子量ポリエステル樹脂とを併用したトナーが開示されている。この方法によれば、確かに定着開始温度が低く、ホットオフセットの起こる温度が高い、いわゆる「定着温度範囲が広い」トナーを得ることができる。

【0007】しかしながら、このような2種類のポリエステル樹脂を併用し、粉砕法を用いてトナーを製造するには、現実には、高分子量あるいは一部架橋した樹脂を熱溶解混練し、次いで冷却後に粉砕する方法を経るため、その動力が極めて大きくなるという問題がある。また、このようなウレタン変性ポリエステル樹脂を用いたトナーでは、粉砕法により小粒径化を図るのは困難であり、強いて小粒径化しようとする、規格外の微粉が発生するので、分級によって所望の粒径のものを選別する必要があり、その結果、トナーの収量が減少するという問題もある。さらに、粉砕法によって得られるトナーは、その大部分の形態が非球形であるため、帯電が不均一で、カブリが起き易い、また、流動性も良くない、という問題もあった。

【0008】一方、特開平8-297379号公報には、ウレタン結合による架橋体(溶解混練が可能なもの)とポリエステル樹脂とが相互侵入網目構造を有する樹脂組成物を用いたトナーが開示されている。しかしながら、この公報に開示されたトナーにおいても、所望の粒子径のものを得るには、粉砕法によるしかなく、上記した2種類のポリエステル樹脂を併用したトナーの場合と同様の欠点を持つものであった。

【0009】また、特開平8-211655号には、ポリエステル樹脂を用いた球形トナーが開示されている。

この公報に開示されたトナーの製造方法によれば、確かに小粒径かつ球形のトナーが得られるが、この方法で得られたトナーは、ホットオフセットが起きやすく、定着温度範囲が広いと言えるものではなかった。

【0010】一方では、球形で、かつ小粒径化に対応できるトナーの製造方法として、重合法によるトナーの製造方法が知られている。しかしながら、ポリエステル樹脂で、ラジカル重合で製造できるものは限られており、しかも、そのようなポリエステル樹脂は高価であり、また、開環重合や重縮合を水中で行うのは難しい、などの理由で、いまだにポリエステル系の重合法トナーは、工業的規模で製造できるものではない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、ポリエステル系樹脂を用いて、低温定着と耐ホットオフセット性を両立させながら小粒径かつ球形のトナーを、工業的に実用化できるレベルで製造する方法は確立されていないのが実状であった。本発明が解決しようとする課題は、高速複写や低温定着に適した熱熔融特性を有し、かつ耐ホットオフセット性を有し、高速複写時の力学的な摩擦にも耐えうることができ、流動性に優れた球形トナー及びその製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するために、(1)着色剤(a)と、(2)(2-1)ポリエステル樹脂(b)及び(2-2)該ポリエステル樹脂(b)とは別の樹脂であって、テトラヒドロフラン(以下、THFと省略する。)に不溶な架橋ゲル(c)を含有する結着樹脂とからなるトナーにおいて、THFに不溶な架橋ゲル(c)がポリウレタンウレア樹脂であることを特徴とする球形トナーを提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の球形トナーは、例えば、以下の製造方法に従って製造することができる。

【0014】(I) (1) ①着色剤(a)、②カルボキシル基を有し、中和によって自己水分散性を示すポリエステル樹脂(b)、③ウレタン結合及び／又はウレア結合を有し、THFに不溶な架橋ゲル(c)の前駆体となるポリイソシアネート化合物(c1)及び④塩基性中和剤(d)からなる混合物を、溶剤の存在下又は非存在下に、水媒体中に分散させて水分散体を得る第1工程、及び(2)第1工程で得た水分散体に、イソシアネート基と反応する架橋剤(f)を加えて、ポリイソシアネート化合物(c1)と反応させることにより、THFに不溶な架橋ゲル(c)を生成させた後、THFに不溶な架橋ゲル(c)を含む転相乳化物を水媒体から分離してトナー粒子を得る第2工程からなる球形トナーの製造方法。

【0015】(II) (1) ①着色剤(a)、②カルボキシル基を有し、中和によって自己水分散性を示すポリエステル樹脂(b)、③ウレタン結合及び／又はウレア結

合を有し、THFに不溶な架橋ゲル(c)の前駆体となるポリイソシアネート化合物(c1)、④塩基性中和剤(d)及び⑤有機溶剤(e)からなる混合物を水媒体中に転相乳化させて転相乳化物を得る第1工程、及び

(2)第1工程で得た転相乳化物に、イソシアネート基と反応する架橋剤(f)を加えて、ポリイソシアネート化合物(c1)と反応させることにより、THFに不溶な架橋ゲル(c)を生成させた後、THFに不溶な架橋ゲル(c)を含む転相乳化物を水媒体から分離してトナー粒子を得る第2工程からなる球形トナーの製造方法。

【0016】(III) (1) ①着色剤(a)及び②カルボキシル基を有し、中和によって自己水分散性を示すポリエステル樹脂(b)からなる混合物を、③有機溶剤

(e)の存在下又は非存在下に混練して、混練物を得る第1工程、(2)第1工程で得た混練物に、ウレタン結合及び／又はウレア結合を有し、THFに不溶な架橋ゲル(c)の前駆体となるポリイソシアネート化合物(c1)及び塩基性中和剤(d)を加えて、水媒体中に転相乳化させて転相乳化物を得る第2工程、及び(3)第2工程で得た転相乳化物にイソシアネート基と反応する架橋剤(f)を加えて、ポリイソシアネート化合物(c1)と反応させることにより、THFに不溶な架橋ゲル(c)を生成させた後、THFに不溶な架橋ゲル(c)を含む転相乳化物を水媒体から分離してトナー粒子を得る第3工程からなる球形トナーの製造方法。

【0017】(VI) (1) ①着色剤(a)、②カルボキシル基を有し、中和によって自己水分散性を示すポリエステル樹脂(b)、③ウレタン結合及び／又はウレア結合を有し、THFに不溶な架橋ゲル(c)の前駆体となるポリイソシアネート化合物(c1)、④塩基性中和剤(d)、⑤有機溶剤(e)及び⑥架橋剤(f)としてポリオール(f2)からなる混合物を水媒体中に転相乳化させて転相乳化物を得る第1工程、及び(2)転相乳化物中のポリイソシアネート化合物(c1)とポリオール(f2)とを架橋させてTHFに不溶な架橋ゲル(c)を生成させた後、水媒体から分離してトナー粒子を得る第2工程からなる球形トナーの製造方法。

【0018】着色剤(a)としては、従来のトナー用着色剤に用いられている染料、顔料が特に制限なく使用できる。そのような着色剤(a)としては、例えば、ファースブラック法、サーマルブラック法、アセチレンブラック法、チャンネルブラック法、ランプブラック法等により製造される各種のカーボンブラック、カーボンブラックの表面を樹脂で被覆しているグラフト化カーボンブラック；C. I. ダイレクトレッド1、C. I. ベーシックレッド1、C. I. モーダントレッド30、C. I. ダイレクトブルー1、C. I. ダイレクトブルー2、C. I. アシッドブルー15、C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベーシックブルー5、C. I. モーダントブルー7、C. I. ダイレクトグリーン6、C.

7

I. ベーシックグリーン4、C. I. ベーシックグリーン6の如き染料；カドミウムイエロー、ミネラルファーストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、モリブデンオレンジGTR、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド4R、ウオッチングレッドカルシウム塩、ブリリアントカーミン3B、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、キナクリドン、ローダミンレーキ、フタロシアニンプール、フェストスカイブルー、ピグメントグリーンB、マカライトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンGの如き顔料；

【0019】C. I. ソルベントイエロー6、C. I. ソルベントイエロー9、C. I. ソルベントイエロー17、C. I. ソルベントイエロー31、C. I. ソルベントイエロー35、C. I. ソルベントイエロー100、C. I. ソルベントイエロー102、C. I. ソルベントイエロー103、C. I. ソルベントイエロー105、C. I. ソルベントオレンジ2、C. I. ソルベントオレンジ7、C. I. ソルベントオレンジ13、C. I. ソルベントオレンジ14、C. I. ソルベントオレンジ66、C. I. ソルベントレッド5、C. I. ソルベントレッド16、C. I. ソルベントレッド17、C. I. ソルベントレッド18、C. I. ソルベントレッド19、C. I. ソルベントレッド22、C. I. ソルベントレッド23、C. I. ソルベントレッド143、C. I. ソルベントレッド145、C. I. ソルベントレッド146、C. I. ソルベントレッド149、C. I. ソルベントレッド150、C. I. ソルベントレッド151、C. I. ソルベントレッド157、C. I. ソルベントレッド158、C. I. ソルベントバイオレット31、C. I. ソルベントバイオレット32、C. I. ソルベントバイオレット33、C. I. ソルベントバイオレット37、C. I. ソルベントブルー22、C. I. ソルベントブルー63、C. I. ソルベントブルー78、C. I. ソルベントブルー83、C. I. ソルベントブルー84、C. I. ソルベントブルー85、C. I. ソルベントブルー86、C. I. ソルベントブルー104、C. I. ソルベントブルー191、C. I. ソルベントブルー194、C. I. ソルベントブルー195、C. I. ソルベントグリーン24、C. I. ソルベントグリーン25、C. I. ソルベントブラウン3、C. I. ソルベントブラウン9、などが挙げられる。

【0020】着色剤の使用量は、樹脂成分100重量部に対して1～15重量部の範囲が好ましい。

【0021】本発明で使用するポリエステル樹脂(b)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、GPCと省略する)を用いて測定したポリスチレン換算

8

での重量平均分子量(以下、Mwと省略する。)が、500～50000の範囲のものが好ましく、1000～30000の範囲のものが特に好ましい。ポリエステル樹脂(b)のMwが500より小さい場合、得られたトナーの保存時の安定性が悪く、トナー粒子同士のブロッキングが発生し易くなる傾向にあるので、好ましくない。また、ポリエステル樹脂(b)のMwが50000よりも大きい場合には得られたトナーの定着温度の最低温度が高くなり、低温定着や高速印刷への対応ができなくなる傾向にあるので、好ましくない。

【0022】また、ポリエステル樹脂(b)の示差走査熱量測定法(DSC)を用いて測定したガラス転移温度(以下、T_gと省略する。)は、40～80℃の範囲が好ましい。このような温度範囲にガラス転移温度を有するポリエステル樹脂を用いることにより、熱保存性と共に低温定着性と、耐ホットオフセット性を満たしたトナーを製造することができる。

【0023】また、ポリエステル樹脂(b)の原料となる成分は、ジオール、ジカルボン酸、オキシ酸のいずれであっても良い。

【0024】ポリエステル樹脂(b)の原料となるジオールとしては、例えば、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビスフェノールAエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、などが挙げられる。

【0025】ポリエステル樹脂(b)の原料となるジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ヘキサヒドロフタル酸、ジカルボキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、などのジカルボン酸及びこれらの酸無水物が挙げられる。

【0026】ポリエステル樹脂(b)の原料となるオキシ酸としては、例えば、オキシカプロン酸、乳酸、グリコール酸、マンデル酸、等を挙げることができる。

【0027】また、1分子中に2個の官能基を有する化合物からなる成分の一部を1分子中に3個以上の官能基を有する化合物で置き換えることもできる。このようにすることによって、分子量が大きいポリエステル樹脂を得ることができる。1分子中に3個以上の官能基を有する化合物としては、例えば、ピロメリット酸、トリメリット酸などの多価カルボン酸及びそれらの酸無水物；グ

リセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどのポリオール；リンゴ酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸などの多官能オキシ酸等が挙げられる。

【0028】また、このポリエステル樹脂 (b) は、得られたトナーの低温定着性を保持するため、ウレタン結合及び／又はウレア結合を有する THF に不溶な架橋ゲル (c) の成分とならないことが望ましい。

【0029】そのように制御するためには、ポリエステル樹脂 (b) の水酸基価は、 $0 \sim 10 \text{ mg KOH/g}$ の範囲が好ましく、 $0 \sim 5 \text{ mg KOH/g}$ の範囲が特に好ましい。なお、ここで、水酸基価とは、 1 g の樹脂の水酸基を無水酢酸／ピリジン混合物でエステル化したときに発生する酢酸を中和するのに必要な KOH の量を示す。ポリエステル樹脂 (b) として、水酸基を有するポリエステル樹脂を用いた場合には、例えば、ポリイソシアネート化合物とポリエステル樹脂 (b) が共存するときに、さらに 1 級アミノ基又は 2 級アミノ基を有する他の化合物と併存させる等の方法で、ポリエステル樹脂 (b) が、実質的にウレタン結合及び／又はウレア結合を有する THF に不溶な架橋ゲル (c) の成分にならないようにすることもできる。

【0030】また一方、ポリエステル樹脂 (b) は、転相乳化させるために、カルボキシル基を有することが望ましく、その酸価は、 $5 \sim 150 \text{ mg KOH/g}$ の範囲が好ましく、 $10 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ の範囲が特に好ましい。ここで、酸価とは 1 g の樹脂を中和するのに必要な水酸化カリウム (KOH) の重量を、ミリグラム単位で表したものをを用いている。酸価をこのような範囲に設定することにより、転相乳化し易く、低温定着性と保存安定性が両立し、定着温度範囲が広い球形トナーを製造することができる。

【0031】本発明で使用するポリエステル樹脂 (b) は、公知の製造方法によって合成することができるが、例えば、以下の製造方法に従って製造することができる。

【0032】(1) ジオール、ジカルボン酸、必要に応じてポリオール、ポリカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸の混合物を、不活性ガス雰囲気下、加熱脱水する方法。

【0033】(2) ジオール、ジカルボン酸、必要に応じてポリオール、ポリカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸の混合物を、不活性ガス雰囲気下、加熱脱水し、触媒を加えて、減圧条件で、脱グリコール反応を行って得たポリエステル樹脂と 2 価カルボン酸及び／又は多価カルボン酸やその無水物を反応させる方法。

【0034】(3) アルコールを開始剤にして、触媒の存在下、ラクトンやオキシ酸環状 2 量体等の重合を行うことによって得たポリエステル樹脂に対し、2 価カルボン酸及び／又は多価カルボン酸やその無水物を反応させ

る方法。

【0035】次に、本発明で使用するウレタン結合及び／又はウレア結合を有する THF に不溶な架橋ゲル (c) について説明する。

【0036】本発明で使用するウレタン結合及び／又はウレア結合を有する THF に不溶な架橋ゲル (c) は、実質的に、該架橋ゲル (c) の前駆体であるポリイソシアネート化合物 (c1)、及びイソシアネート基と反応する架橋剤 (f) の反応によって得られるものである。

【0037】該架橋ゲル (c) の前駆体であるポリイソシアネート化合物 (c1) は、1 分子中に 2 個以上のイソシアネート基を有する化合物又はその混合物であればどのようなものを用いても構わないが、転相乳化時に用いる水や特に活性水素を有する有機溶剤との反応速度が遅いものが好ましく、そのような観点から、脂肪族又は脂環式のポリイソシアネート化合物が好ましい。

【0038】そのようなポリイソシアネート化合物 (c1) としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート、水添メタキシリレンジイソシアネート、水添トリフェニルメタントリイソシアネートなどが挙げられる。また、イソシアネート同士の多量体も用いることもでき、例えば、上記のイソシアネート化合物のイソシアヌレート化合物などが挙げられる。

【0039】また、該架橋ゲル (c) の前駆体であるポリイソシアネート化合物 (c1) として、ポリオールとイソシアネートのアダクト化合物、ポリアミンとイソシアネートのアダクト化合物などを用いることもできる。

【0040】アダクト化合物を製造するために用いるポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ヒドロキノ、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビスフェノール A エチレンオキシド付加物、ビスフェノール A プロピレンオキシド付加物、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ジヒドロキシプロピオン酸、ジヒドロキシブタン酸、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、各種ポリエステルジオールの如きジオール；グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、各種ポリエーテル類、各種ポリエステルポリオールの如きポリオール、などが挙げられる。

【0041】アダクト化合物を製造するために用いるポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、プロピレンジアミン、ピリジンジアミン、トリ（アミノエチル）アミン、などが挙げられる。

【0042】ポリイソシアネート化合物（c1）は単独で用いることもできるが、2種以上の化合物を併用することもでき、例えば、イソホロンジイソシアネートのような剛直な構造を有するものと、各種ポリエステルポリオールやポリエーテルポリオールとヘキサメチレンジイソシアネートのアダクト型化合物のような柔軟な構造を有するものとを併用する方法が挙げられる。また、THFに不溶な架橋ゲル（c）を構成するポリイソシアネート化合物（c1）の一例のポリオールとイソシアネートのアダクト化合物のポリオール成分として、ジメチロールブタン酸、ジメチロールプロピオン酸のようなカルボキシル基を有する材料を用いて、電荷や親水性を調節する、などによって、多彩な性質を有する架橋ゲル（c）を製造することもできる。

【0043】また、ポリイソシアネート化合物（c1）が、中和によって自己水分散性を有する材料を用いた場合、（1）転相乳化がし易くなること、（2）ウレタン結合及び／又はウレア結合を有するTHFに不溶な架橋ゲル（c）がトナー粒子表面付近に偏在する結果、低温定着に優れ、かつ熱保存安定性や耐ホットオフセット性に優れたトナーが得られること、などが期待できるので、大変好ましい。

【0044】さらに、ポリイソシアネート化合物（c1）として、カルボキシル基を有する親水性ポリイソシアネート化合物と、カルボキシル基を有しない疎水性ポリイソシアネート化合物とを併用することも、それらの併用割合を制御することにより、転相乳化挙動を制御することができるので、好ましい。

【0045】親水性のポリイソシアネート化合物は、ジメチロールブタン酸やジメチロールプロピオン酸の如きカルボキシル基を有するポリオールと、ポリイソシアネートとの反応によって容易に製造することができる。

【0046】上述のポリイソシアネート化合物（c1）と反応する架橋剤（f）としては、①ポリアミン化合物（f1）を用いる場合と、②ポリオール（f2）を用いる場合、とが考えられる。中でも、これらの架橋剤（f）のうち、ポリアミン化合物（f1）を用いるのが特に好ましい。

【0047】ポリアミン化合物（f1）の中でも、1級アミノ基又は2級アミノ基を有する化合物であって、1分子中に1級アミノ基と2級アミノ基を合わせて平均2個以上有するポリアミン化合物は、速い反応速度で、溶剤に不溶のゲルを生成させることができるので、好ましい。

【0048】また、ポリアミン化合物（f1）の中で

も、水溶性のポリアミン化合物は、粒子が水媒体中に分散させた状態で、反応速度が速い化合物を添加することができるので、好ましい。

【0049】従って、ポリアミン化合物（f1）の中でも、（1）1級アミノ基又は2級アミノ基を有する化合物であって1分子中に1級アミノ基と2級アミノ基を合わせて平均2個以上持つもの、かつ（2）水溶性のもの、が特に好ましい。

【0050】このようなポリアミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、プロピレンジアミン、ピリジンジアミン、トリ（アミノエチル）アミン、ポリエチレンジアミン、などが挙げられる。

【0051】以上、ポリイソシアネート化合物（c1）、ポリアミン化合物（f1）について説明したが、これらの材料がウレタン結合及び／又はウレア結合を有し、THFに不溶な架橋ゲルを構成するためには、下記（1）及び（2）の双方が2以上であり、かつ少なくとも一つが2を越える組み合わせが好ましい。

（1）ポリイソシアネート化合物（c1）の1分子あたりのイソシアネート基の数

（2）ポリアミン化合物（f1）の1分子当たりの1級アミノ基、2級アミノ基の和

【0052】架橋剤（f）として用いられるポリオール（f2）としては、例えば、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンの如き低分子化合物；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールの如きポリエーテル；それらの共重合体構造を有するポリオール；少なくとも各種ジオール、ジカルボン酸を成分に含んでいるポリエステルポリオール、などが挙げられるが、特に反応性の低いポリオール（f2）が水中に溶出しにくいことが好ましいため、水に対して不溶なものを用いることが望ましい。

【0053】以上、ポリイソシアネート化合物（c1）、ポリオール化合物（f2）について説明したが、これらの材料がウレタン結合及び／又はウレア結合を有するTHFに不溶な架橋ゲルを構成するためには、下記（1）及び（2）の双方が2以上であり、かつ少なくとも一つが2を越える組み合わせが好ましい。

（1）ポリイソシアネート化合物（c1）の1分子あたりのイソシアネート基の数

（2）ポリオール化合物（f2）の1分子当たり水酸基の数

【0054】ここで、添加するポリイソシアネート化合物（c1）のイソシアネート基のモル数をM1、添加する架橋剤中のポリイソシアネート化合物と反応する活性水素のモル数をM2とした時、 $M2/M1$ が0.8以上1.0未満であることが望ましい。この範囲にすることによって架橋剤に由来する臭気が少なく、架橋が十分に

13

進んだ好ましい物性を有するトナーを与えることができる。

【0055】ポリエステル樹脂 (b) と、ウレタン結合及び／又はウレア結合を有する架橋ゲル (c) とは、相溶化した、いわゆる IPN (相互侵入網目構造) をとっていることが好ましい。ここで、ポリエステル樹脂

(b) の重量を W_b 、THF に不溶な架橋ゲルの重量を W_c とした時、 $W_b / (W_b + W_c)$ が 0.3～0.95 の範囲にあることが好ましく、更に 0.45～0.90 の範囲にあることが好ましい。このような構造をとることにより、ポリエステル樹脂 (b) の性質を生かした低温定着性と、ウレタン結合及び／又はウレア結合を有する THF に不溶な架橋ゲルに由来する高耐ホットオフセット性の両立が可能となる。

【0056】トナーの THF 可溶分の割合は、実質的に、「ポリエステル樹脂 (b) の重量」と、「着色剤

(a) とウレタン結合及び／又はウレア結合を有する THF に不溶な架橋ゲル (c) の重量の和」との比を示すものである。

【0057】トナーの THF 可溶分の割合の測定法は、各種のものが挙げられるが、ソクスレー抽出によるものが簡便であり、本発明のトナーの評価においてもこの方法を採用している。すなわち、トナーの THF 可溶分の評価は、THF によるソクスレー抽出を 24 時間行った時の粒子全体に対する抽出される割合で行っている。この割合は、30～90% の範囲が好ましく、45～80% の範囲が特に好ましい。トナーの THF 可溶分が、このような範囲となるように設計することによって、低温定着、保存安定性が両立された、ホットオフセットが起こる温度が高い、定着温度巾の広いトナーを製造することができる。

【0058】また、本発明のトナーは、THF による抽出後の THF 不溶分が、抽出後も散逸せずに、ほぼ球形を保っているという特徴を有する。

【0059】本発明のトナーの製造方法で使用する塩基性中和剤 (d) としては、通常のカルボキシル基の中和剤として作用する塩基性化合物であれば、いずれのものも用いることができる。そのような塩基性中和剤 (d) としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、トリエチルアミン、アンモニア、などが挙げられる。

【0060】本発明のトナーの製造方法で使用する有機溶剤 (e) としては、通常有機溶剤又はその混合物を用いることができる。有機溶剤 (e) としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンの如きケトン類；酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸ベンジル、酢酸メチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートの如きエステル類；γ-ブチ

14

ロラクトン、δ-バレロラクトン、δ-カプロラクトンの如きラクトン類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートの如き環状カーボネート類；ジエチルエーテル、THF、ジオキサン、ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリムの如きエーテル類；メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、t-ブタノール、2-メトキシエタノール、ヘキサノール、オクタノール、デカノール、ドデカノールの如きアルコール類；ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン、トリクロロエタンの如きハロゲン化アルキル、などが挙げられる。これらの中でも、脱溶剤の容易さの面から、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、イソプロパノール、n-プロパノール、THF、ジクロロメタン等の低沸点の溶剤が特に好ましい。

【0061】これらの溶剤は、単独で用いることもでき、2種類以上を混合して用いることもできる。また、全溶剤中の 25 重量% までの割合で、他の溶剤、例えば、炭化水素系溶剤などと混合して、極性を調整して用いることもできる。

【0062】本発明の請求項 4 記載の球形トナーの製造方法 (I) の第 1 段階に使用する①着色剤 (a)、②カルボキシル基を有し、中和によって自己水分散性を示すポリエステル樹脂 (b)、③ウレタン結合及び／又はウレア結合を有し、THF に不溶な架橋ゲル (c) の前駆体となるポリイソシアネート化合物 (c1) 及び④塩基性中和剤 (d) からなる混合物中に、他の樹脂や添加剤を混合することもできる。

【0063】本発明の請求項 8 記載の球形トナーの製造方法 (II) の第 1 段階に使用する①着色剤 (a)、②カルボキシル基を有し、中和によって自己水分散性を示すポリエステル樹脂 (b)、③ウレタン結合及び／又はウレア結合を有し、THF に不溶な架橋ゲル (c) の前駆体となるポリイソシアネート化合物 (c1)、④塩基性中和剤 (d) 及び⑤有機溶剤からなる混合物中に、他の樹脂や添加剤を混合することもできる。

【0064】本発明の請求項 12 記載の球形トナーの製造方法 (III) の第 1 段階に使用する①着色剤 (a)、②カルボキシル基を有し、中和によって自己水分散性を示すポリエステル樹脂 (b) 及び③有機溶剤からなる混合物中に、他の樹脂や添加剤を混合することもできる。

【0065】上記製造方法 (I)～(II) の第 1 段階及び上記製造方法 (III) の第 2 段階に使用する水媒体中に、転相乳化を阻害しない範囲で、水溶性の有機溶剤、無機塩、有機塩などを加えることもできる。

【0066】上記製造方法 (I)～(III) における水媒体中に転相乳化させる方法としては、乳化剤や保護コロイドなどの分散安定剤を使用して水性媒体中に分散させる方法でも良いが、ポリエステル樹脂 (b) に親水性となる官能基を導入して、自己水分散性を付与した上

15

で、水性媒体中に分散させる方法が好ましく、中でも特に、中和によって親水性が増加する官能基であるカルボキシル基を有する樹脂を、塩基性化合物で中和して樹脂が水性媒体中に安定に分散し得る程度の親水性を与える方法が、帯電安定性や環境安定性に問題が少なく、特に乳化剤等を用いた場合に煩雑になる洗浄工程が簡略化できるので、好ましい。

【0067】従って、本発明の球形トナーの製造方法(I)～(III)におけるポリエステル樹脂(b)、ポリイソシアネート化合物(c1)及び塩基性中和剤(d)を含有する混合物に対してせん断力を加えながら、徐々に水媒体を加える方法が好ましい。

【0068】本発明の球形トナーの製造方法(I)～(II)における第2工程ならびに製造方法(III)における第3工程は、水媒体中で、ポリアミン化合物(f1)を架橋剤として添加し、実質的にアミノ基とイソシアネート基とを反応させて架橋させて得た生成物を水媒体から分離するものである。

【0069】このポリアミン化合物(f1)の添加時期は、このポリアミン化合物(f1)とイソシアネートとの反応は非常に速やかに起こるものであるから、転相乳化を行った後で、粒子の懸濁した水媒体中に加えるのが好ましいが、転相乳化に悪影響を与えない範囲内で、転相乳化を行う前に部分的に加えることもできる。

【0070】また、このポリアミン化合物(f1)を添加する方法は、水などの適当な媒体に添加・希釈して加える方法であっても、そのままニートで加える方法であっても良い。

【0071】これらの架橋反応は、室温で進むため、常温で放置することによって達成できるが、反応を速めたい場合には、加熱することも可能である。

【0072】このようなウレタ結合を有するTHFに不溶な架橋ゲル(c)は、ポリオール(f2)を用いたウレタ結合単独による架橋ゲル(c)と比較して、反応が速やかに進行するので、架橋剤(f)を転相乳化後に加えることができ、架橋剤(f)や、部分的に生成したTHFに不溶な架橋ゲル(c)が、転相乳化挙動に悪影響を及ぼさないで、より優れた方法であるといことができる。

【0073】本発明の請求項16に記載の球形トナーの製造方法(IV)は、着色剤(a)、ポリエステル樹脂(b)及び有機溶剤(e)を公知の方法で十分に混練し、次いで、これにTHFに不溶な架橋ゲル(c)の前駆体となるポリイソシアネート化合物(c1)、ポリオール(f2)及び塩基性中和剤(d)を加えた後、水媒体中に転相乳化させ(第1工程)、架橋を行い、水媒体から分離する(第2工程)方法である。

【0074】この製造方法(IV)においても、前記した製造方法(I)～(III)と同様に、発明の効果を阻害しない範囲で、着色剤(a)やポリエステル樹脂(b)

16

を混練する際に、他の樹脂や添加剤を混合して粒子中に取り込ませることもできる。また、水媒体中に、転相乳化を阻害しない範囲で、水溶性の有機溶剤、無機塩、有機塩などを加えることもできる。

【0075】製造方法(IV)の第1工程における水性媒体中で転相乳化させる方法としては、乳化剤や保護コロイドなどの分散安定剤を使用して水媒体中に分散させる方法でも良いが、ポリエステル樹脂(b)に親水性となる官能基を導入して、自己水分散性を付与した上で、水性媒体中に分散させる方法が好ましく、中でも特に、中和によって親水性が増加する官能基であるカルボキシル基を有する樹脂を、塩基性化合物で中和して樹脂が水性媒体中に安定に分散し得る程度の親水性を与える方法が、帯電安定性や環境安定性に問題が少なく、特に乳化剤等を用いた場合に煩雑になる洗浄工程が簡略化できるので、好ましい。

【0076】従って、製造方法(IV)の第1工程における転相乳化の方法は、着色剤(a)、ポリエステル樹脂(b)、THFに不溶な架橋ゲル(c)の前駆体となるポリイソシアネート化合物(c1)、塩基性中和剤(d)、有機溶剤(e)及びポリオール(f2)を含有する混合物に対して、せん断力を加えながら、徐々に水媒体を加える方法が好ましい。

【0077】製造方法(IV)で使用するポリオール(f2)は、カルボキシル基を有しているものであっても、カルボキシル基を有していないものでもあっても良いが、ポリオール(f2)が反応する前に水媒体中に溶出しない方が望ましいので、ポリオール(f2)は疎水性のものがより好ましい。

【0078】架橋反応は、室温でも進行させることはできるが、実用的な速さで架橋反応を進行させたい場合には、加熱して加速することが好ましい。

【0079】また、架橋剤(f)としてポリオール(f2)を用いる場合には、ポリイソシアネート化合物(c1)とポリオール(f2)との反応を速めるために、触媒を用いることも好ましい。そのような目的で使用する触媒としては、通常のウレタ結合生成を触媒する化合物ならばどのようなものも用いることができ、例えば、オクタン酸錫、酸化錫、塩化錫の如き2価の錫化合物；ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジオクトエート、ジブチル錫ジクロリド、ジブチル錫ジラウレートなどの如き4価の錫化合物、などが挙げられる。

【0080】本発明の球形トナーには、帯電性を制御する目的で、正および負のいずれの電荷制御剤を添加することもできる。

【0081】正の電荷制御剤の市販品としては、例えば、「ニグロシンベースEX」、「オイルブラックBS」、「オイルブラックSO」、「ボントロンN-01」、「ボントロンN-07」、「ボントロンN-09」、「ボントロンN-11」(以上、オリエント化学

工業(株)製)、「ボントロンP-51」(オリエント化学工業(株)製)；「コピー チャージ(COPY CHARGE) PX VP435」(ヘキスト社製)、「AFP-B」(オリエント化学工業(株)製)、「PLZ-2001」、「PLZ-8001」(以上、四国化成(株)製)、などが挙げられる。

【0082】また、負の電荷制御剤の市販品としては、例えば、「バリファーストブラック3804」、「ボントロンS-31」(以上、オリエント化学工業(株)製)、「T-77」(保土谷化学工業(株)製)、「ボントロンS-32」、「ボントロンS-34」、「ボントロンS-36」(以上、オリエント化学工業(株)製)、「アイゼンスピロンブラックTRH」(保土谷化学工業(株)製)、「ボントロンE-81」、「ボントロンE-82」、「ボントロンE-84」、「ボントロンE-85」(以上、オリエント化学工業(株)製)、「コピー チャージ(COPY CHARGE) NX VP434」(ヘキスト社製)、「LR-147」(日本カーリット(株))

粒子投影面積と同じ面積の円の周長

円形度 =

粒子投影像の周長

【0087】なお、この円形度は、東亜医用電子(株)製フロー式粒子像分析装置FPIP-1000等を用いて測定するのが簡便であり、本発明に於いてもこの方法を用いている。

【0088】以上のように、本発明の製造方法によれば、低温定着と耐ホットオフセット性を両立させた、粒径分布の狭い、小粒径かつ球形のポリエステル系トナーを得ることができる。

【0089】

【実施例】以下、製造例、参考例、実施例及び比較例により、本発明を更に詳細に説明する。以下の例において、「部」及び「%」は、特に断りがない限り、重量基準で表わすものである。

【0090】なお、作成したトナー原体の処理は、特に断りがない限り、以下のような方法で処理・評価を行った。

【0091】<現像剤の作製>各実施例及び各比較例で得た各黒色トナー50部に、疎水性シリカ粉末(日本アエロジル(株)の「アエロジルR972」)0.25部を配合した後、サンプルミルを用いて外添処理を行った。このように外添処理して得たトナーに、トナー濃度が5%となるように、パウダーテック(株)社製のキャリア「F96C100-1020」を加えて混合して、2成分系現像剤を調製した。

【0092】<定着試験>市販の複写機(リコー社製の「イマジオ(IMAGIO)MF530」)の改造機を用いて未定着画像を形成し、同機の定着装置を改造したものをオイルを塗布せずに使用し、紙送り速度を120mm/秒に制御した上で、熱ロールの表面温度を5℃刻みで90

製)、などが挙げられる。

【0083】電荷制御剤を添加する場合の使用割合は、樹脂成分の100重量部に対して0.1~8.0重量部の範囲が好ましく、0.2~5.0重量部の範囲が特に好ましい。

【0084】本発明の球形トナーの製造方法は、樹脂の中和度、有機溶剤の量、転相乳化の際の攪拌速度や攪拌方法を調節することにより、小さい動力で、粒径分布が狭く、小粒径の球形トナー粒子が容易に製造できるという特長を有する。

【0085】また、本発明のトナーの製造方法によれば、球形度が極めて高いトナー粒子を得ることができる。本発明の製造方法によれば、以下の式で表わされる円形度を算出し、その平均値である平均円形度が0.97以上の実質的に真球のトナー粒子を得ることができる。

【0086】

【数2】

~200℃に変化させて定着温度を調べた。

【0093】この定着性の判定は、トナー画像上に住友スリーエム(株)製の「スコッチ(Scotch)メンディングテープ」をのせ、これに100g/cm²の荷重をかけた後、ゆっくりと引き剥がし、その画像濃度(以下、ID値と略する)の変化をアメリカ国マクベス社画像濃度測定装置RD918を用いて測定した。

【0094】・定着温度

ID値が1.5~1.6の画像を用い、「スコッチ(Scotch)メンディングテープ」剥離試験を実施する前後のID値の比が90%以上となる熱ロールの最低温度を以て評価した。

【0095】・ホットオフセット発生温度

ホットオフセットが発生する熱ロールの最低温度で評価した。

【0096】・定着巾

定着開始からホットオフセットが発生するまでの定着可能な熱ロールの温度範囲で示した。

【0097】<耐熱保存安定性>耐熱保存安定性の評価は「アエロジルR-972」を外添したトナー5gを50ccガラス製サンプル瓶にいれ、50℃で7日間放置し、室温に戻した後の粒子の凝集度合いで判定した。5は変化なし、4は少し触れると崩れる、3は少し力を入れると崩れる、2はかなり力を入れると崩れる、1は固化を意味し、3以上を合格とした。

【0098】<THF可溶分の測定>THF可溶分の測定は、THFを用いてソクスレー抽出を24時間行ない、その結果、抽出される量から測定したものである。

【0099】<粒径及び粒径分布の測定>粒径及び粒径

19

分布の測定は、株式会社日科機製のコールターカウンターを用いて行った。ここで、 D_n は数平均粒径を、 D_v は体積平均粒径をそれぞれ示している。

【0100】<合成例1> [カルボキシル基を有しない「ポリイソシアネート化合物(c1)」の合成]

温度計、窒素ガス導入管、攪拌装置及び還流冷却器を備えた容量3リットルのフラスコに、「プラクセル212」(ダイセル化学社製の $M_n=1250$ のカプロラクトンジオール)625部(0.5モル部)及びイソホロンジイソシアネート333部(1.5モル部)を仕込み、80～110℃の範囲の温度に制御しながら、1時間反応させた後、80℃で、さらに1,3-プロパンジオールを38部(0.5モル部)及び、ジブチル錫ジラウレート0.1部を加え、反応を続けた。これに対して1時間毎に、酢酸エチルを200部、200部及び100部の順に添加し、さらに2時間反応を続けた。反応混合物にさらに酢酸エチルを加えて、不揮発成分を6.7%に調整した。以下、このようにして得たポリイソシアネート化合物の溶液を、「UPP0」と省略する。

【0101】<合成例2> [カルボキシル基を有する「ポリイソシアネート化合物(c1)」の合成]

20

合成例1において、1,3-プロパンジオール38部(0.5モル部)に代えて、ジメチロールプロピオン酸67部(0.5モル部)を用いる他は合成例1と全く同様にして、不揮発成分6.7%の溶液を調製した。以下、このようにして得たポリイソシアネート化合物の溶液を、「UPP1」と省略する。

【0102】合成例1～2で調製した「ポリイソシアネート化合物」及び大日本インキ化学工業製のポリイソシアネート化合物「DN980」(ヘキサメチレンジイソシアネートの部分的イソシアヌレート3量体の75%酢酸エチル溶液)の酸価、イソシアネート価、及び数平均分子量を表1にまとめて示した。但し、ここで酸価は固形樹脂1gを中和するのに必要な水酸化カリウムの重量をmg単位で表したものの、イソシアネート価は固形又はバルクの樹脂中に含まれるイソシアネート基の重量%で示したものの、数平均分子量は重量比50%のメタノールと1日反応させたものをTHFで希釈し、GPCで測定した結果である。

【0103】

【表1】

	UPP0	UPP1	DN980
酸価 (計算値) [mg/g]	0 (0)	27.12 (27.32)	0
イソシアネート価 (計算値) [%]	4.03 (4.22)	3.92 (4.10)	20.0
M_n (計算値)	3200 (1992)	3300 (2050)	—

【0104】<合成例3>攪拌機、温度計、窒素ガス導入管及び分留管を備えたフラスコに、テレフタル酸434部(2.61モル部)、イソフタル酸289部(1.74モル部)、ネオペンチルグリコール417部(4.01モル部)、ペンタエリスリトール0.2部(1.47ミリモル部)及びジブチル錫オキシド4部を仕込み、窒素ガス気流下、加熱攪拌しながら240℃にて脱水縮合反応を行った。その際、原料モノマーが留出しないよう注意を払い、もし留出したときは留出分を補填して、仕込み組成比通りの樹脂組成となるよう調整した。酸価が32mgKOH/gとなるまで反応させた後、窒素ガスを停止して攪拌しながら160℃まで冷却した。分留管

をジムロート管に交換して、更に冷却しながらメチルエチルケトン5455部をジムロート管の上部から徐々に加え、室温まで冷却して、本発明のポリエステル樹脂の不揮発分60%のメチルエチルケトン溶液を得た。GPCによる重量平均分子量は12000であった。

【0105】<合成例4>合成例3において、原料として、テレフタル酸325重量部(1.96モル部)、イソフタル酸320重量部(1.93モル部)、エチレングリコール72重量部(1.16モル部)、ネオペンチルグリコール283重量部(2.72モル部)及びジブチル錫オキシド4部を用いた以外は、合成例3と同様にして、不揮発分60%、酸価14mgKOH/g、水酸基

21

価 14 mg KOH/g のポリエステル樹脂のメチルエチルケトン溶液を得た。このポリエステル樹脂のGPCによる重量平均分子量は 11000 であった。

【0106】＜合成例5＞〔合計酸基含有量が樹脂 100 g あたり 5 mg KOH/g 以下の例〕

合成例3において、原料として、シクロヘキサンジメタノール 576 部（4.0 モル部）、ビスフェノールAエチレンオキシド 2.2 モル付加物 1950 部（6.0 モル部）、テレフタル酸 1411 部（8.5 モル部）及びジブチル錫オキシド 4 部を用いた以外は、合成例3と同様にして、不揮発分 60%、酸価 3 mg KOH/g のポリエステル樹脂のメチルエチルケトン溶液を得た。このポリエステル樹脂のGPCによる重量平均分子量は 9400 であった。

【0107】＜合成例6＞〔カルボキシル基を有しない「ポリイソシアネート化合物（c1）」の合成〕

温度計、窒素ガス導入管、攪拌装置及び還流冷却器を備えた容量 3 リットルのフラスコに、「プラクセル 212」（ダイセル化学社製の Mn = 1250 のカプロラクトンジオール）625 部（0.5 モル部）及びイソホロンジイソシアネート 222 部（1.0 モル部）を仕込み、80～110℃の範囲の温度に制御しながら、3 時間反応させた。以下、このようにして得たポリイソシアネート化合物を、「UPP2」と省略する。

【0108】＜合成例7＞〔比較例5に用いるポリエステル樹脂の合成例〕

還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を設けた容量 5 リットル 4 ロフラスコに、ビスフェノールA-プロピレンオキシド 1.9 量体付加物 2064 部、ネオペンチルグリコール 353.6 部及びトリメチロールプロパン 80.4 部を仕込み、フラスコ内に窒素を導入しながら 220～240℃で脱水縮重合を行った。酸価が 0.7 mg KOH/g になったところで反応を終了させて、ポリエステル樹脂を得た。この樹脂の水酸基価は 49.6 mg KOH/g であった。

【0109】＜合成例8＞〔比較例5に用いるポリエステル樹脂の合成例〕

合成例7において、原料として、ビスフェノールA-プロピレンオキシド 1.9 量体付加物 3440 部及びイソフタル酸 1931 部を用いた以外は、合成例7と同様にして、酸価が 34 mg KOH/g になるまで反応させた。この樹脂の水酸基価は 1.9 mg KOH/g であった。

【0110】＜合成例9＞〔合成例7及び8で得たポリエステル樹脂を用いたポリエステルウレタン樹脂組成物の合成例〕

合成例7で得たポリエステル樹脂 40 部と合成例8で得たポリエステル樹脂 10 部とをそれぞれ 0.5～1 mm の粒径に粉碎した後、ヘンシェルミキサーで予備混合をした。これを 2 軸押出機（株）栗本鉄鋼製 KRC S 1）を用いて、次のようにしてウレタン変性した。押し

22

出し条件としては、樹脂温度が 150℃となるように押出機シリンダー温度を設定し、スクリー回転速度を樹脂の平均滞留時間が 20 分となるように、また樹脂のフィード量が 5 kg/時間となるように調整した。ウレタン変性は、予備混合した樹脂を定量フィーダーを用いて押出機に所定の流量で連続的に供給・熔融混練し、押出機に設けた第一ベントロよりトルイレンジイソシアネートを供給量が 62.8 g/時間となるように定量ポンプを用いて供給した。得られたバインダー樹脂を冷却し、粗砕した。

【0111】＜参考例1＞〔ミルベースの調製法〕

合成例3で得たポリエステル樹脂の不揮発分 60% のメチルエチルケトン溶液 900 部及び「エルフテックス（ELFTEX）8」（米国キャボット社のカーボンブラック）60 部を、「アイガーモーターミル M-250」（アイガー・ジャパン株式会社製の顔料分散機）を使用して、1 時間混練した。このようにして得た混練物にメチルエチルケトンを加えて、170℃のオープン中に 20 分間放置したときの不揮発分が 50% になるように調製してミルベースを作製した。このミルベースの樹脂固形分/顔料（カーボンブラック）の比は、計算上、90/10 となる。

【0112】＜参考例2＞〔ミルベースの調製法〕

参考例1において、合成例3で得たポリエステル樹脂に代えて、合成例4で得たポリエステル樹脂を用いた以外は、参考例1と同様にして、不揮発分 50% のミルベースを調製した。このミルベースの樹脂固形分/顔料（カーボンブラック）の比は、計算上、90/10 となる。

【0113】＜参考例3＞〔ミルベースの調製法〕

参考例1において、合成例3で得たポリエステル樹脂に代えて、合成例9で得たポリエステル樹脂を用いた以外は、参考例1と全く同様にして、不揮発分 50% のミルベースを調製した。このミルベースの樹脂固形分/顔料（カーボンブラック）の比は、計算上、90/10 となる。

【0114】＜実施例1＞〔架橋剤にポリアミンを用いたトナー原体の製造〕

（第1工程）容量 500 ミリリットルの丸底セパラブルフラスコに、参考例1で得たミルベース 14.9 部（ポリエステル樹脂 6.71 部、カーボンブラック 0.75 部含有）に、メチルエチルケトン 4.68 部、イソプロパノール 3.65 部、合成例2で得た UPP1/酢酸エチル溶液 1.27 部（有効固形分 0.85 部含有）「DN980」/酢酸エチル溶液 0.94 部（有効固形分 0.63 部）及び 1 N 水酸化ナトリウム水溶液 3.23 部を加えた。この添加量の時、全カルボキシル基に対する中和率は、74 モル% であった。この混合物を、スリーワンモーターを用いて 350 rpm にて 5 分間攪拌した後、同速度で攪拌させながら、イオン交換水 50 部を 10 分かけて、徐々に滴下して、転相させた。これをさ

23

らに350rpmで攪拌しながら60分間保持した後、イオン交換水600部を加えた。

【0115】(第2工程)第1工程で得た転相乳化物から減圧蒸留により脱溶剤を行った後、ジエチレントリアミン0.14部及びイオン交換水500部から成る溶液を攪拌しながら加えて、12時間静置した。残存しているイソシアネート基に対する1級アミノ基及び2級アミノ基の和の割合は97%であった。さらに、これを22 μ のメッシュの金網で濾過して規格外の大粒子を濾別した後、濾紙で濾過した。濾別したケーキにイオン交換水500部を加え、更に攪拌しながら1規定塩酸にてpHを2~3の範囲に調整した後、濾過して得られた残渣をイオン交換水500部で洗浄した。濾過後のケーキを凍結乾燥させてトナー原体を得た。このようにして得たトナー原体の円形度は、0.98であった。このトナー原体をTHFに浸漬したところ、その球形の形状は保持されたままであった。

【0116】<比較例1>[結着樹脂がポリエステル樹脂単独のトナー原体の製造]

(第1工程)容量500ミリリットルの丸底セパラブルフラスコに、参考例1で得たミルベース14.9部(ポリエステル樹脂6.71部、カーボンブラック0.745部含有)、メチルエチルケトン2.18部、イソプロパノール3.65部及び1N水酸化ナトリウム水溶液3.13部を加えた。この時、全カルボキシル基の中和率は、79%であった。スリーワンモーターを用いて350rpmにて5分間攪拌した後、同速度で攪拌しながら、イオン交換水50部を10分かけて、徐々に滴下して、転相させた。これをさらに350rpmで攪拌しながら60分間保持した後、イオン交換水600部を加えた。

【0117】(第2工程)第1工程で得た転相乳化物から減圧蒸留により脱溶剤を行った。さらにこれを22 μ のメッシュの金網で濾過して規格外の大粒子を濾別した後、濾紙で濾過した。濾別したケーキにイオン交換水500部を加え、更に攪拌しながら1規定塩酸にてpHを2~3の範囲に調整した後、濾過して得られた残渣をイオン交換水500部で洗浄した。濾過後のケーキを凍結乾燥させてトナー原体を得た。このようにして得たトナー原体の円形度は、0.97であった。このトナー原体をテトラヒドロフランに浸漬したところ、カーボンブラック以外は全て溶解し、残存する樹脂はなかった。

【0118】<実施例2>[ポリイソシアネート化合物がカルボキシル基を有さず、架橋剤がポリアミンであるトナー原体の製造]

(第1工程)容量500ミリリットルの丸底セパラブルフラスコに、参考例1で得たミルベース14.9部(ポリエステル樹脂6.71部、カーボンブラック0.745部含有)、メチルエチルケトン3.25部、イソプロパノール4.00部、合成例1で得たUPPO/酢酸エ

24

チル溶液1.29部、「DN980」/酢酸エチル溶液

0.94部及び1N水酸化ナトリウム水溶液3.2部を加えた。この添加量の時、全カルボキシル基に対する中和率は、81.1%であった。この混合物をスリーワンモーターを用いて350rpmにて5分間攪拌した後、同速度で攪拌しながら、イオン交換水50部を10分かけて、徐々に滴下して、転相させた。これをさらに350rpmで攪拌しながら60分間保持した後、イオン交換水600部を加えた。

【0119】(第2工程)第1工程で得た転相乳化物から減圧蒸留により脱溶剤を行った後、トリエチレントラミン0.15部及びイオン交換水500部から成る溶液を攪拌しながら加え、12時間静置した。残存しているイソシアネート基に対する1級アミノ基及び2級アミノ基の和の割合は、97.3モル%であった。これを22 μ のメッシュの金網で濾過することによって、規格外の大粒子を濾別した後、濾紙で濾過した。濾別したケーキにイオン交換水500部を加え、更に攪拌しながら1規定塩酸にてpHを2~3の範囲に調整した後、濾過して得られた残渣をイオン交換水500部で洗浄した。濾過後のケーキを凍結乾燥させてトナー原体を得た。このようにして得たトナー原体の円形度は0.97であった。このトナー原体をテトラヒドロフランに浸漬したところその球形の形状は保たれたままであった。

【0120】<実施例3>[ポリイソシアネート化合物がカルボキシル基を有するジイソシアネートでポリアミンが4官能であるトナー原体の製造]

(第1工程)容量500ミリリットルの丸底セパラブルフラスコに、参考例1で得たミルベース14.9部(ポリエステル樹脂6.71部、カーボンブラック0.745部含有)、メチルエチルケトン1.0部、合成例2で得たUPP1/酢酸エチル溶液1.30部、ヘキサメチレンジイソシアネート0.94部及び1N水酸化ナトリウム水溶液3.2部を加えた。この添加量の時、全カルボキシル基に対する中和率は、81%であった。この混合物をスリーワンモーターを用いて350rpmにて5分間攪拌した後、同速度で攪拌しながら、イオン交換水50部を10分かけて、徐々に滴下して、転相させた。これをさらに350rpmで攪拌しながら60分間保持した後、イオン交換水600部を加えた。

【0121】(第2工程)第1工程で得た転相乳化物から減圧蒸留により脱溶剤を行った後、トリエチレントラミン0.62部及びイオン交換水500部から成る溶液を攪拌しながら加え、12時間静置した。残存しているイソシアネート基に対する1級アミノ基及び2級アミノ基の和の割合は、97モル%であった。これを22 μ のメッシュの金網で濾過することによって、規格外の大粒子を濾別した後、濾紙で濾過した。濾別したケーキにイオン交換水500部を加え、更に攪拌しながら1規定塩酸にてpHを2~3の範囲に調整した後、濾過して得

25

られた残渣をイオン交換水500部で洗浄した。濾過後のケーキを凍結乾燥させてトナー原体を得た。このようにして得たトナー原体の円形度は0.97であった。このトナー原体をTHFに浸漬したところその球形の形状は保たれたままであった

【0122】＜実施例4＞〔架橋剤にジアミンを用いたトナー原体の製造〕

（第1工程）容量500ミリリットルの丸底セパラブルフラスコに、参考例1で得たミルベース14.9部（ポリエステル樹脂6.71部、カーボンブラック0.75部含有）、メチルエチルケトン3.25部、合成例2で得たUPP1/酢酸エチル溶液1.29部（有効固形分0.86部含有）「DN980」/酢酸エチル溶液0.94部（有効固形分0.705部）及び1N水酸化ナトリウム水溶液3.23部を加えた。この添加量の時、全カルボキシル基に対する中和率は、81モル%であった。この混合物を、スリーワンモーターを用いて350rpmにて5分間攪拌した後、同速度で攪拌させながら、イオン交換水50部を10分かけて、徐々に滴下して、転相させた。これをさらに350rpmで攪拌しながら60分間保持した後、イオン交換水600部を加えた。

【0123】（第2工程）第1工程で得た転相乳化物から減圧蒸留により脱溶剤を行った後、エチレンジアミン0.13部及びイオン交換水500部から成る溶液を攪拌しながら加えて、12時間静置した。残存しているイソシアネート基に対する1級アミノ基及び2級アミノ基の和の割合は97%であった。さらにこれを22μのメッシュの金網で濾過して規格外の大粒子を濾別した後、濾紙で濾過した。濾別したケーキにイオン交換水500部を加え、更に攪拌しながら1規定塩酸にてpHを2～3の範囲に調整した後、濾過して得られた残渣をイオン交換水500部で洗浄した。濾過後のケーキを凍結乾燥させてトナー原体を得た。このようにして得たトナー原体の円形度は、0.98であった。このトナー原体をTHFに浸漬したところ、その球形の形状は保持されたままであった。

【0124】＜実施例5＞〔架橋剤にポリアミンを用いたトナー原体の製造〕

（第1工程）容量500ミリリットルの丸底セパラブルフラスコに、参考例1で得たミルベース14.9部（ポリエステル樹脂6.71部、カーボンブラック0.75部含有）、メチルエチルケトン4.68部、イソプロパノール3.65部、合成例2で得たUPP1/酢酸エチル溶液1.27部（有効固形分0.85部含有）「DN980」/酢酸エチル溶液0.94部（有効固形分0.63部）及び1N水酸化ナトリウム水溶液3.23部を加えた。この添加量の時、全カルボキシル基に対する中和率は、74モル%であった。この混合物を、スリーワンモーターを用いて350rpmにて5分間攪拌した

26

後、同速度で攪拌させながら、イオン交換水50部を10分かけて、徐々に滴下して、転相させた。これをさらに350rpmで攪拌しながら60分間保持した後、イオン交換水600部を加え、さらにジエチレントリアミン0.14部及びイオン交換水500部から成る溶液を攪拌しながら加えた。残存しているイソシアネート基に対する1級アミノ基及び2級アミノ基の和の割合は97%であった。

【0125】（第2工程）第1工程で得た転相乳化物から減圧蒸留により脱溶剤を行った後、12時間静置した。さらにこれを22μのメッシュの金網で濾過して規格外の大粒子を濾別した後、濾紙で濾過した。濾別したケーキにイオン交換水500部を加え、更に攪拌しながら1規定塩酸にてpHを2～3の範囲に調整した後、濾過して得られた残渣をイオン交換水500部で洗浄した。濾過後のケーキを凍結乾燥させてトナー原体を得た。このようにして得たトナー原体の円形度は、0.98であった。このトナー原体をTHFに浸漬したところ、その球形の形状は保持されたままであった

【0126】＜比較例2＞〔全樹脂成分がTHFに不溶な架橋ゲル成分になっているトナー原体の例〕

（第1工程）容量500ミリリットルの丸底セパラブルフラスコに、参考例2で得たミルベース14.9部（ポリエステル樹脂6.71部、カーボンブラック0.745部を含有）、メチルエチルケトン3.25部、ヘキサメチレンジイソシアネート0.71部及びジブチル錫ジラウレート0.1部を加えた後、50℃で50分間、攪拌を続けた。内容物の温度を室温に戻し、合成例2で得たUPP1/酢酸エチル溶液1.30部、1N水酸化ナトリウム水溶液1.70部を加えた後、スリーワンモーターを用いて350rpmにて5分間攪拌した。この時、全カルボキシル基に対する中和率は81.0モル%であった。これを同速度で攪拌させながら、イオン交換水50部を10分かけて、徐々に滴下して、転相させた。これをさらに350rpmで攪拌しながら60分間保持した後、イオン交換水600部を加えた。

【0127】（第2工程）第1工程で得た転相乳化物から減圧蒸留により脱溶剤を行った後、ジエチレントリアミン0.1部、エチレンジアミン0.15部及びイオン交換水500部から成る溶液を攪拌しながら加えて、12時間静置した。この時、全イソシアネート基に対する1級及び2級アミンの和は96.7%であった。さらにこれを22μのメッシュの金網で濾過して規格外の大粒子を濾別した後、濾紙で濾過した。濾別したケーキにイオン交換水500部を加え、更に攪拌しながら1規定塩酸にてpHを2～3の範囲に調整した後、濾過して得られた残渣をイオン交換水500部で洗浄した。濾過後のケーキを凍結乾燥させてトナー原体を得た。このようにして得たトナー原体の円形度は0.97であった。このトナー原体をTHFに浸漬したところ、その球形の形状

27

は保たれたままであった

【0128】＜比較例3＞〔架橋ゲルの構成要素であるべきポリアミンもポリイソシアネート化合物も2官能であるトナー原体の例〕

（第1工程）容量500ミリリットルの丸底セパラブルフラスコに、参考例1で得たミルベース14.9部（ポリエステル樹脂6.71部、カーボンブラック0.745部を含有）、メチルエチルケトン3.25部、イソプロパノール4.30部、合成例2で得たUPP1/酢酸エチル溶液1.30部及び1N水酸化ナトリウム水溶液3.50部を加えた後、スリーワンモーターを用いて350rpmにて5分間攪拌した。この時、全カルボキシル基に対する中和率は80.1%であった。この混合物に、同速度で攪拌させながらイオン交換水50部を10分かけて、徐々に滴下して、転相させた。これをさらに350rpmで攪拌しながら60分間保持した後、イオン交換水600部を加えた。

【0129】（第2工程）第1工程で得た転相乳化物から減圧蒸留により脱溶剤を行った後、エチレンジアミン0.03部及びイオン交換水500部から成る溶液を加え、12時間放置した。この時、残存イソシアネート基に対する1級アミノ基の比は、78.8モル%であった。これを22μのメッシュの金網で濾過することによって、規格外の大粒子を濾別した後、濾紙で濾過した。濾別したケーキにイオン交換水500部を加え、更に攪拌しながら1規定塩酸にてpHを2～3の範囲に調整した後、濾過して得られた残渣をイオン交換水500部で洗浄した。濾過後のケーキを凍結乾燥させてトナー原体を得た。このようにして生成したトナー原体の円形度は0.97であった。このトナー原体をTHFに浸漬したところ、カーボンブラック以外は全て溶解してしまい、顕微鏡観察の結果、樹脂成分は全く見当たらなかった。

28

【0130】＜比較例4＞〔酸価の低いポリエステル樹脂を用いて製造した円形度が低いトナー原体の例〕

合成例5で得たポリエステル樹脂：75.2部及び合成例6で得たウレタン変性ポリエステル樹脂UPP2：18.8部を粗粉碎機で粒径0.5～2mmに粗粉碎した後、このようにして得た樹脂粗粒子94部に対して、カーボンブラック（米国キャボット社製、エルフテックス（elftex）8）6部を混合し、ヘンシェルミキサーにて分散混合した後、2軸混合機で混練し、塊状のトナー樹脂組成物を得た。この組成物を粗粉碎した後、微粉碎機（日本ニューマチック社製、I式ミル）にて微粉碎し、次いで分級して重量平均粒径6μmのトナー粒子を得た。このトナーを大気中に放置して水蒸気と架橋反応させた。このトナー粒子の円形度は0.65であった。

【0131】＜比較例5＞〔結着樹脂がウレタン結合を含むポリエステル樹脂組成物のトナー原体の製造〕

（第1工程）容量500ミリリットルの丸底セパラブルフラスコに、参考例1で得たミルベース14.9部（ポリエステル樹脂6.71部、カーボンブラック0.745部を含有）に対して、メチルエチルケトン2.18部、イソプロパノール3.65部及び1N水酸化ナトリウム水溶液0.98部を加えた。この時、全カルボキシル基の中和率は、80%であった。スリーワンモーターを用いて350rpmにて5分間攪拌した後、同速度で攪拌しながら、イオン交換水50部を10分かけて、徐々に滴下したが、転相させることはできなかった。

【0132】各実施例及び各比較例で調製したトナーの性質を以下の表にまとめて示した。以下の表の「定着温度範囲」の欄において、下限は定着開始温度、上限はホットオフセットが開始する温度で示した。

【0133】

【表2】

	THF 可溶分 (%)	保存 安定性	定着温度 範囲 (℃)	Dn (μm)	Dv (μm)
実施例 1	7.4	5	135～ 200以上	3.5	5.2
実施例 2	7.2	4	135～ 200以上	5.5	7.3
実施例 3	7.5	4	140～ 200以上	4.4	7.5
実施例 4	7.3	4	140～ 200以上	5.2	7.4
実施例 5	7.3	5	135～ 200以上	3.5	5.3

【0134】

【表 3】

	THF 可溶分 (%)	保存 安定性	定着温度 範囲 (℃)	Dn (μm)	Dv (μm)
比較例 1	9.2	1	140～ 140	5.2	7.3
比較例 2	4	4	180～ 200以上	5.3	7.4
比較例 3	9.3	3	140～ 155	4.2	7.6
比較例 4	7.5	1	170～ 190	6.4	9.3

【0135】また、THFでソクスレー抽出した後の抽出残渣は実施例 1～5 及び比較例 2 では球形を保っていたが、比較例 1 及び比較例 3 では殆ど原型をとどめず、カーボンブラック以外の残渣は殆ど見あたらなかった。

【0136】上表に示した結果から、実施例 1～5 で得られたトナーは、保存安定性も良く、定着温度範囲も満足できるものであった。

【0137】一方、架橋を行っていないポリエステル単

31

独樹脂を用いた比較例 1 のトナーでは、定着開始温度は低いものの、定着温度範囲が極めて狭く、オフセット現象が定着開始温度ですぐに始まっており、黒トナーとしての実用性はないものであることが明らかである。また、ポリエステル樹脂 (b) が架橋剤 (f) と反応した樹脂を用いた比較例 2 のトナーは、定着温度範囲はある程度確保されているものの、低温定着性に劣り、現存するトナーと比較して魅力に乏しいものであることが明らかである。さらに、ポリイソシアネート化合物 (c 1) も架橋剤 (f) も 2 官能性のものから成る架橋重合体を含む樹脂を用いた比較例 3 のトナーは、特に耐ホットオ

32

フセット性が劣るものであることが明らかである。さらにまた、比較例 4 に示したように円形度の低いトナーは、定着開始温度が高い上に、定着温度範囲が狭く、性能が劣っていることは明らかである。

【0138】

【発明の効果】本発明のトナーは、ポリエステル系樹脂を用いた低温定着と耐オフセット性が両立した小粒径かつ球形のものである。また、本発明のトナーの製造方法によれば、ポリエステル系樹脂を用い、低温定着と耐オフセット性が両立し、小粒径かつ球形のトナーを容易に製造することができる。